



(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 279 040
A1

(22)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 87117462.9

(51) Int. Cl.⁴: C11D 3/12

(22) Anmeldetag: 26.11.87

(30) Priorität: 30.01.87 DE 3702764

(71) Anmelder: Degussa Aktiengesellschaft

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
24.08.88 Patentblatt 88/34

Weissfrauenstrasse 9
D-6000 Frankfurt am Main 1(DE)

(64) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL

(72) Erfinder: Diehl, Manfred, Dr.
Zeisselstrasse 7
D-6000 Frankfurt 1(DE)

(54) Waschmittelbuilder.

(57) Granulierter Waschmittelbuilder, bestehend aus:

50 bis 80 Gew.-% eines wasserunlöslichen, zum Binden von Calcium befähigten Silikates in Form einer feinverteilten, gebundenes Wasser enthaltenden, synthetisch hergestellten, wasserunlöslichen, kristallinen Verbindung der allgemeinen Formel

$(\text{Kat}_{2/n}\text{O})_x \cdot \text{Me}_2\text{O}_y \cdot (\text{SiO}_2)_z \quad (\text{I}),$

in der Kat ein mit Calcium austauschbares Kation der Wertigkeit n, x eine Zahl von 0,7 bis 1,5 Me Bor oder Aluminium und y eine Zahl von 0,8 bis 6 bedeuten.

5 bis 25 Gew.-% Bentonit

0 bis 5 Gew.-% Natriumsulfat

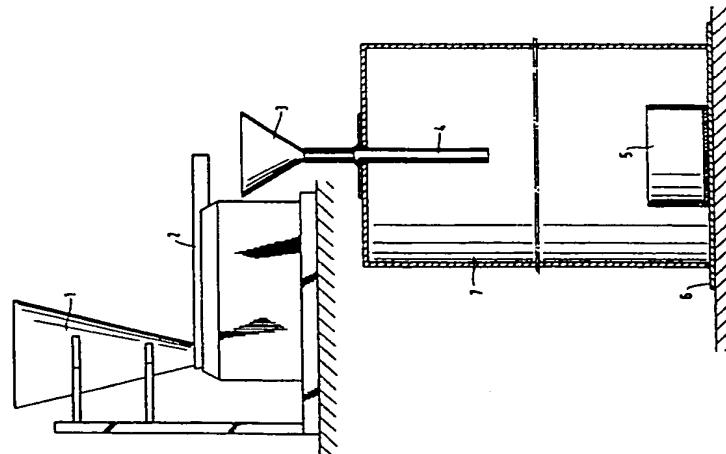
0 bis 5 Gew.-% nichtionisches Tensid

0 bis 1 Gew.-% Alkali

0,5 bis 5 Gew.-% Carboxymethylcellulose und/oder Methylcellulose

Rest Wasser,

kann durch Sprühtrocknen einer wässrigen Suspension, in der alle Komponenten dispergiert bzw. gelöst sind, hergestellt werden.



Waschmittelbuilder

Pulverförmiger Zeolith des Typs A, der als Phosphatsubstitut in Waschmitteln eingesetzt werden kann, stellt aufgrund seiner kleinen Teilchengröße ein klumpiges, zur Agglomeration neigendes Pulver dar. Es ist schwierig, dieses Zeolithpulver mit den übrigen Waschmittelbestandteilen zu einem homogenen Pulver zu vermischen. Erschwerend wirkt, daß das fertige Gemisch wieder zum Entmischen neigt.

5 Um dieses Mischproblem zu vermeiden, werden den bereits sprühgetrockneten Waschmittelkomponenten Zeolithgranulate zugesetzt. Diese Zeolithgranulate werden u.a. durch Sprühgetrocknen einer wässrigen Suspension des Zeolithpulvers unter Zusatz von weiteren Waschmittelbestandteilen hergestellt

Es ist bekannt, Zeolithsuspensionen mit Natriumsulfat zu versetzen, zu Zeolithgranulaten 10 sprühzutrocknen und den übrigen Waschmittelbestandteilen zuzumischen (vgl. EP-OS 870 Kali-Chemie). Diese bekannten Zeolithgranulate haben den Nachteil, daß sie nicht die an sie gestellten Anforderungen erfüllen. So ist es notwendig, daß das Zeolithgranulat ein unvermindertes Calciumbindevermögen, eine gute Redispergierbarkeit und eine gute Transport- und Kornstabilität aufweist. Von besonderem Belang ist ein möglichst niedriger Staubgehalt.

15 Es ist weiterhin bekannt, granulierte Waschmittelbuilder, bestehend aus:

70 bis 80 Gew.-% eines wasserunlöslichen, zum Binden von Calcium befähigten Silikates in Form einer feinverteilten, gebundenen Wasser enthaltenden, synthetisch hergestellten, wasserunlöslichen, kristallinen Verbindung der allgemeinen Formel

20 $(\text{Kat}_{2/n}\text{O})_x \cdot \text{Me}_2\text{O}_1 \cdot (\text{SiO}_4)_y$ (I),

in der Kat ein mit Calcium austauschbares Kation der Wertigkeit n, x eine Zahl von 0,7 bis 1,5 Me Bor oder Aluminium und y eine Zahl von 0,8 bis 6 bedeuten,

25 4 bis 5 Gew.-% Natriumsulfat

2 bis 3 Gew.-% nichtionisches Tensid

0 bis 1 Gew.-% Alkali

0,5 bis 1 Gew.-% Carboxymethylcellulose und/oder Methylcellulose

Rest Wasser

30

zur Herstellung von phosphatfreien Waschmitteln zu verwenden (DE-OS 35 04 450).

Gegenstand der Erfindung ist ein granulierter Waschmittelbuilder, bestehend aus:

50 bis 80 Gew.-% eines wasserunlöslichen, zum Binden von Calcium befähigten Silikates in Form einer feinverteilten, gebundenen Wasser enthaltenden, synthetisch hergestellten, wasserunlöslichen, kristallinen 35 Verbindung der allgemeinen Formel

$(\text{Kat}_{2/n}\text{O})_x \cdot \text{Me}_2\text{O}_1 \cdot (\text{SiO}_4)_y$ (I),

40 in der Kat ein mit Calcium austauschbares Kation der Wertigkeit n, x eine Zahl von 0,7 bis 1,5 Me Bor oder Aluminium und y eine Zahl von 0,8 bis 6 bedeuten

5 bis 25 Gew.-% Bentonit

0 bis 5 Gew.-% Natriumsulfat

45 0 bis 5 Gew.-% nichtionisches Tensid

0 bis 1 Gew.-% Alkali

0,5 bis 5 Gew.-% Carboxymethylcellulose und/oder Methylcellulose

Rest Wasser

In dem erfindungsgemäßen Waschmittelbuilder kann die Komponente gemäß der Formel I kristallin 50 sein.

Bevorzugterweise kann als Komponente gemäß der Formel I ein Aluminiumsilikat eingesetzt werden.

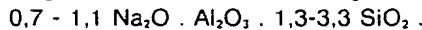
In der Formel I kann y eine Zahl von 1,3 bis 4 bedeuten.

Die kristalline Komponente gemäß der Formel I kann in einer bevorzugten Ausführungsform ein Zeolith des Typs A sein.

Die Aluminiumsilikate gemäß der Formel I können natürlich vorkommende oder aber synthetisch

hergestellte Produkte sein, wobei die synthetisch hergestellten Produkte bevorzugt sind. Die Herstellung kann z.B. durch Reaktion von wasserlöslichen Silikaten mit wasserlöslichen Aluminaten in Gegenwart von Wasser erfolgen. Zu diesem Zweck können wässrige Lösungen der Ausgangsmaterialien miteinander vermischt oder eine in festem Zustand vorliegende Komponente mit der anderen, als wässrige Lösung vorliegenden Komponente umgesetzt werden. Auch durch Vermischen beider, in festem Zustand vorliegender Komponenten erhält man bei Anwesenheit von Wasser die gewünschten Aluminiumsilikate. Auch aus Al(OH)_3 , Al_2O_3 oder SiO_2 lassen sich durch Umsetzen mit Alkalisilikat- bzw. Alkalialuminat-Lösungen Aluminiumsilikate herstellen. Die Herstellung kann auch nach weiteren bekannten Verfahren erfolgen. Insbesondere bezieht sich die Erfindung auf Aluminiumsilikate, die eine dreidimensionale Raumgitterstruktur aufweisen.

Das bevorzugte, etwa im Bereich von 100 bis 200 mg CaO/g AS, meist bei etwa 100 bis 180 mg CaO/g AS liegende Calciumbindevermögen findet sich vor allem bei Verbindungen der Zusammensetzung:



Diese Summenformel umfaßt zwei Typen verschiedener Kristallstrukturen (bzw. deren nicht kristalline Vorprodukte), die sich auch durch ihre Summenformeln unterscheiden. Es sind dies:

- 1) 0,7-1,1 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,3-2,4 \text{ SiO}_2$
- 2) 0,7-1,1 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,4-3,3 \text{ SiO}_2$

Die unterschiedlichen Kristallstrukturen zeigen sich im Röntgenbeugungsdiagramm.

Das in wässriger Suspension vorliegende kristalline Aluminiumsilikat läßt sich durch Filtration von der verbleibenden wässrigen Lösung abtrennen und trocknen. Je nach den Trocknungsbedingungen enthält das Produkt mehr oder weniger gebundenes Wasser. Die Aluminiumsilikate brauchen jedoch nach ihrer Herstellung zur Bereitung der erfundungsgemäßen Waschmittelbuilder überhaupt nicht getrocknet zu werden; vielmehr kann - und dies ist besonders vorteilhaft - eine von der Herstellung noch feuchtes Aluminiumsilikat verwendet werden.

Die Teilchengröße der einzelnen Aluminiumsilikatpartikel kann verschieden sein und z.B. im Bereich zwischen 0,1 μ und 0,1 mm liegen. Diese Angabe bezieht sich auf die Primärteilchengröße, d.h. die Größe der bei der Fällung und gegebenenfalls der anschließenden Kristallisation anfallenden Teilchen. Mit besonderem Vorteil verwendet man Aluminiumsilikate, die zu wenigstens 80 Gew.-% aus Teilchen einer Größe von 10 bis 0,01 μm , insbesondere von 8 bis 0,1 μm bestehen.

Vorzugsweise enthalten diese Aluminiumsilikate keine Primär- bzw. Sekundärteilchen mehr mit Durchmessern oberhalb von 45 μm . Als Sekundärteilchen werden Teilchen, die durch Agglomeration der Primärteilchen zu größeren Gebilden entstanden sind, bezeichnet.

Im Hinblick auf die Agglomeration der Primärteilchen zu größeren Gebilden hat sich die Verwendung der von ihrer Herstellung noch feuchten Aluminiumsilikate zur Herstellung der erfundungsgemäßen Waschmittelbuilder besonders bewährt, da sich herausgestellt hat, daß bei Verwendung dieser noch feuchten Produkte eine Bildung von Sekundärteilchen praktisch vollständig unterbunden wird.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird als Komponente A pulvelförmiger Zeolith des Typs A mit besonders definiertem Teilchenspektrum eingesetzt.

Derartige Zeolithpulver können gemäß DE-AS 24 47 021, DE-AS 25 17 218, DE-OS 26 52 419, DE-OS 26 51 420, DE-OS 26 51 436, DE-OS 26 51 437, DE-OS 26 51 445 oder DE-OS 26 51 485 hergestellt werden. Sie weisen dann die dort angegebenen Teilchenverteilungskurven auf.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kann ein pulvelförmiger Zeolith des Typs A verwendet werden, der die in der DE-OS 26 51 485 beschriebene Teilchengrößenverteilung aufweist.

Bentonit ist als Waschmittelbestandteil bekannt (vgl. Tenside Detergents 22 (1985) 2, Seite 57 bis 66).

In einer bevorzugten Form der Erfindung wird ein Bentonit eingesetzt, der durch die folgenden Parameter gekennzeichnet ist:

Produkt frei fließendes Pulver bzw. Agglomerate
 Weißgrad min.: L : 87 (Hunter)
 50 Wassergehalt 6 - 10 % Agglomerate 10 - 14 %
 Quellvolumen(2 g in 100ml von H_2O) >22 ml

Ionenaustauschkapazität ≥70 meq/100 g
 pH-Wert(Suspension von 2 %) 10-11
 55 Stampfdichte 600 - 700 g/l, Agglomerate 900 ± 100 g/l
 Siebrückstand bei einer Siebgröße von 0,063 mm <7%
 Teilchengröße Agglomerate 0,25 - 1,25 mm

	<u>Chemische Analyse</u>	SiO ₂	72,6 %
	Al ₂ O ₃	14,6%	
	MgO	2,6 %	
	Na ₂ O	2,7%	
5	Fe ₂ O ₃	1,5 %	
	K ₂ O	1,2 %	
	CaO	0,8 %	
	Glühverlust	4,6 %	

10

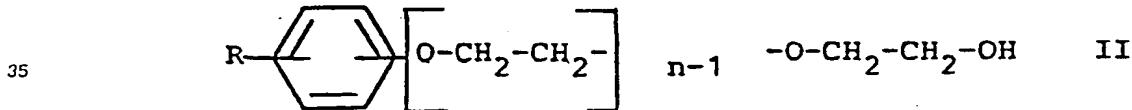
Als nichtionische Tenside sind Anlagerungsprodukte von 4 bis 40, vorzugsweise 4 bis 20 Mol Äthylenoxid an 1 Mol Fettalkohol, Alkylphenol, Fettsäure, Fettsäureamid oder Alkansulfonamid verwendbar. Besonders wichtig sind die Anlagerungsprodukte von 5 - 16 Mol Äthylenoxid an Kokos-oder 15 Talfettalkohole, an Oleylalkohol oder an sekundäre Alkohole mit 8 - 18, vorzugsweise 12 - 18 C-Atomen, sowie an Mono-oder Dialkylphenole mit 6 - 14 C-Atomen in den Alkylresten. Von besonderem Interesse ist das Anlagerungsprodukt von 5 Mol Äthylenoxid an Talfettalkohol. Neben diesen wasserlöslichen nichtionischen Tensiden sind aber auch nicht bzw. nicht vollständig wasserlösliche Polyglykoläther mit 1 - 4 Äthylenglykolätherresten im Molekül von Interesse, insbesondere wenn sie zusammen mit wasserlöslichen 20 nichtionischen oder anionischen Tensiden eingesetzt werden.

Weiterhin sind als nichtionische Tenside die wasserlöslichen, 20 - 250 Äthylenglykoläthergruppen und 10 - 100 Propylenglykoläthergruppen enthaltenden Anlagerungsprodukte von Äthylenoxid an Polypropylen-glykol, Alkylendiamin-polypropylenglykol und Alkylpolypropylenglykole mit 1 - 10 C-Atomen in der Alkylkette brauchbar, in denen die Polypropylenglykolkette als hydrophober Rest fungiert.

25 Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide oder Sulfoxide sind verwendbar.

Von besonderem Interesse ist für die Verwendung als nichtionisches Tensid ein Gemisch mindestens zweier unterschiedlicher Fettalkoholethoxylate auf Basis Isotridecylalkohol oder einem aliphatischen C₁₃-Alkohol und Ethylenoxid. Dieses Gemisch kann bevorzugterweise aus Fettalkoholethoxylaten mit 4,5 bis 5,5 EO und Fettalkoholethoxylaten mit 6 bis 8 EO bestehen.

30 Weiterhin kann als nichtionisches Tensid eine Mischung von mindestens zwei verschiedenen Alkylphenoläthoxylaten der Formel



verwendet werden.

40 R kann dabei ein aliphatischer Rest mit 1 bis 15, beispielsweise -CH₃, -C₂H₅, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl-, Heptyl-, Octyl- und Nonyl vorzugsweise mit 9 C-Atomen wie Nonyl sein. Der Rest R kann in ortho-, meta oder/und para-Stellung substituiert sein. Es können auch Gemische eingesetzt werden, in denen neben p-substituiertem Arylring auch ein o-substituierter Benzolring vorhanden ist. Es werden Gemische eingesetzt, in denen zu 90 % eine p-Substitution und zu 10 % eine ortho-Substitution vorliegt.

45 n kann bei dem einen in der Mischung verwendeten Alkylphenoläthoxylat 2 bis 7, vorzugsweise 4 bis 6, insbesondere 5 und bei dem anderen Alkylphenoläthoxylat 8 bis 15, vorzugsweise 8 bis 12, insbesondere 9 oder 10 bedeuten. n kann aber auch bei Gemischen den Alkylphenoläthoxylaten jeweils 7 oder 9 oder 12 bedeuten.

50 Die Alkylphenoläthoxylate und die Isotridecylalkoholethoxylate können jeweils in beliebiger Mischung, vorzugsweise in einem Verhältnis von 1:9 bis 9:1, vorzugsweise 2:3 bis 3:2, insbesondere 0,9:1,1 bis 1,1:0,9 eingesetzt werden. Dabei entsprechen diese Alkylphenoläthoxylate der Formel, in der R = Nonyl und n = 5 bzw. 9 bedeuten.

55 Als Alkali können NaOH und/oder KOH eingesetzt werden. Die Herstellung des erfindungsgemäßen granulatförmigen Waschmittelbuilders kann erfolgen, indem man die einzelnen Komponenten miteinander vermischt, eine für eine Sprühtrocknung geeignete Konsistenz durch Bemessung der Wassermenge einstellt und die so erhaltene Suspension nach bekannten Verfahren sprühtrocknet.

Der erfindungsgemäße, granulierte Waschmittelbuilder ist transportstabil, gut redispersierbar und extrem staubarm.

Der erfindungsgemäße granulierte Waschmittelbuilder kann aufgrund seiner körnigen Erscheinungsform

durch einfaches Vermischen mit den anderen körnigen Waschmittelbestandteilchen zu einem Waschmittel verarbeitet werden. Eine Entmischung des Gemisches findet nicht statt.

Dieses Ergebnis war nicht zu erwarten, weil Zeolithpulver und Bentonit ansich schlecht fließfähige Substanzen sind.

5

Beispiele

Es wird ein Zeolith-A-Filterkuchen gemäß DE-OS 26 51 485 hergestellt. Der dabei erhaltene pulv 10 verförmige Zeolith des Typs A weist das dort angegebene Teilchenspektrum auf. Der Zeolith-A-Filterkuchen wird mit einem Dissolver aufgerührt und anschließend in einem 50 l Gefäß auf 45 °C temperiert. Dort wird gegebenenfalls das nichtionische Tensid mit 75 - 76 U/min mit einem MIG-Rührer 15' eingerührt, wobei die Temperatur des Slurries auf 50 °C ansteigt.

Es werden die folgenden Substanzen als Einzelkomponente oder in Mischungen als nichtionisches 15 Tensid eingesetzt:

1. Isotridecylalkoholethoxylat 5 Mol EO (als Mischung 1 : 1 in Beispiel 1)
2. Isotridecylalkoholethoxylat 6,75 Mol EO (als Mischung 1 : 1 in Beispiel 1)
3. Talgalkoholethoxylat 5 EO in Beispiel 5

Die erhaltene Suspension wird mit den übrigen in den Tabellen aufgeführten Bestandteilen vermischt 20 und anschließend sprühgetrocknet (Düsentrockner Eingangstemperatur 180 °C, Ablufttemperatur 75 °C).

Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle I aufgeführt:

Tabelle I

25

Beispiel	I	II	III	IV	V
Zeolith A	76,5	75	71	76	75
Bentonit	2	8	8	5	5,6
Na ₂ SO ₄	-	-	5	2	-
nichtionisches Tensid	1	-	-	-	2,4
Alkali	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
CMC	2	1	0,5	1	1
H ₂ O	18	16	15,5	16	16
Schüttgewicht g/l	540	520	510	525	530
Beispiel	I	II	III	IV	V
Kornspektrum: >1,6 mm %	0	0	0	0	0
>0,8	2	1	1	0	1
>0,4	31	26	22	25	24
>0,2	57	58	61	60	59
>0,1	8	13	14	12	14
<0,1	2	2	2	3	2
Staubtest nach Groschöpp	0,06	0,07	0,15	0,07	0,06

Der eingesetzte Bentonit weist die folgenden Kenndaten auf:

- Produkt frei fließendes Pulver bzw. Agglomerate
 Weißgrad min.: L : 87 (Hunter)
- 5 Wassergehalt 6 - 10 % Agglomerate 10 - 14 %
 Quellvolumen(2 g in 100 ml von H₂O) >22 ml
- Ionenaustrauschkapazität ≥70 meq/100g
 ph-Wert(Suspension von 2 %) 10 - 11
- 10 Stampfdichte 600 - 700 g/l, Agglomerate 900±100 g/l
 Siebrückstand bei einer Siebgröße von 0,063 mm <7 %
 Teilchengröße Agglomerate 0,25 - 1,25 mm

- 15 Chemische Analyse SiO₂ 72,6 %
 Al₂O₃ 14,6 %
 MgO 2,6 %
 Na₂O 2,7 %
 Fe₂O₃ 1,5 %
- 20 K₂O 1,2 %
 CaO 0,8 %
 Glühverlust 4,6 %

- 25 Der Staubtest nach Dr. Groschopp wird wie folgt durchgeführt:
 Das über eine Schüttelrinne in einen Zylinder fallende Pulver wird in einem unter der Schüttelstelle stehenden Gefäß aufgefangen, während sich die Staubanteile außerhalb dieses Gefäßes auf der Bodenplatte des Zylinders absetzen und gravimetrisch bestimmt werden können. Dabei werden die folgenden
- 30 Geräte verwendet:

- Apparatur zur Bestimmung des Staubes, bestehend aus Schüttelrinne Hersteller: AEG, Typ DR 50
 220 V 50 Hz, 0,15 A.

- 35 Außenzylinder Höhe: 70 cm, Durchmesser 40 cm
 oben geschlossen, unten offen

- 40 Die Deckplatte ist in der Mitte mit einer kreisförmigen Öffnung (Durchmesser: 3 cm) zur Aufnahme des Einfüllrohres versehen.

- 45 Innenzylinder Höhe: 10 cm, Durchmesser: 18 cm
 unten geschlossen, oben offen.

- 50 Bodenplatte Form: Rund
 Durchmesser: 48 cm

- Einfüllrohr Länge: 30 cm, Durchmesser: 2,5 cm
 Eintauchtiefe des Rohres in den Außenzylinder: 20 cm.
- 55

Die Eintauchtiefe wird durch ein auf die Außenwand des Einfüllrohres gelötete Messingscheibe (Durchmesser 15 cm, Stärke: 1 mm) konstant gehalten.

Trichter oberer Durchmesser 15 cm
 Durchmesser des Auslauf 1,8 cm
 Länge des Trichterrohres: 8 cm

5

Die Apparatur wird in der Zeichnung dargestellt. Gemäß Figur wird die Schüttelinne auf einem Labortisch aufgestellt. Die Anordnung der restlichen Apparatur soll derart erfolgen, daß der Auslauf der Schüttelinne direkt über der Mitte des Trichters (3) liegt und sein Abstand von der Oberkante des Trichters 5,5 cm beträgt.

10

Ausführung:

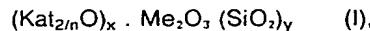
- 100 g der Probe werden über den Aufgabetrichter (1) in die Schüttelinne (2) gebracht
- 15 Die Frequenz der Schüttelinne soll 50 Hz betragen und der Öffnungsspalt so eingestellt sein, daß die Substanz die Schüttelinne in 1 Minute durchlaufen hat.
- Das Pulver fällt durch einen Trichter (3) und ein Einfüllrohr (4) in den darunter stehenden Innencylinder der Testapparatur (5), während sich der Staub ausserhalb dieses Gefäßes auf der Bodenplatte (6) des Außenzyinders (7) ansammelt.
- 20 Nach Beendigung des Pulverdurchlaufs durch die Schüttelinne werden eventuell im Trichter verbliebene Pulverreste durch vorsichtiges Anklopfen des Trichters in die Apparatur überführt.
- Bei weniger staubigen Produkten läßt man 1 Minute absetzen, bei staubigem Material wird die Absetzzeit auf 2 Minuten ausgedehnt.
- Der auf der blank polierten Bodenplatte abgesetzte Staub wird mit einem Metallspatel in einem Wägenschälchen eingesammelt und zur Auswaage gebracht.
- 25 Der Staubgehalt wird in Prozent bezogen an die Einwaage angegeben.

Ansprüche

30

1. Granulierter Waschmittelbuilder, bestehend aus:

- 50 bis 80 Gew.-% eines wasserunlöslichen, zum Binden von Calcium befähigten Silikates in Form einer feinverteilten, gebundenen Wasser enthaltenden, synthetisch hergestellten, wasserunlöslichen, kristallinen Verbindung der allgemeinen Formel

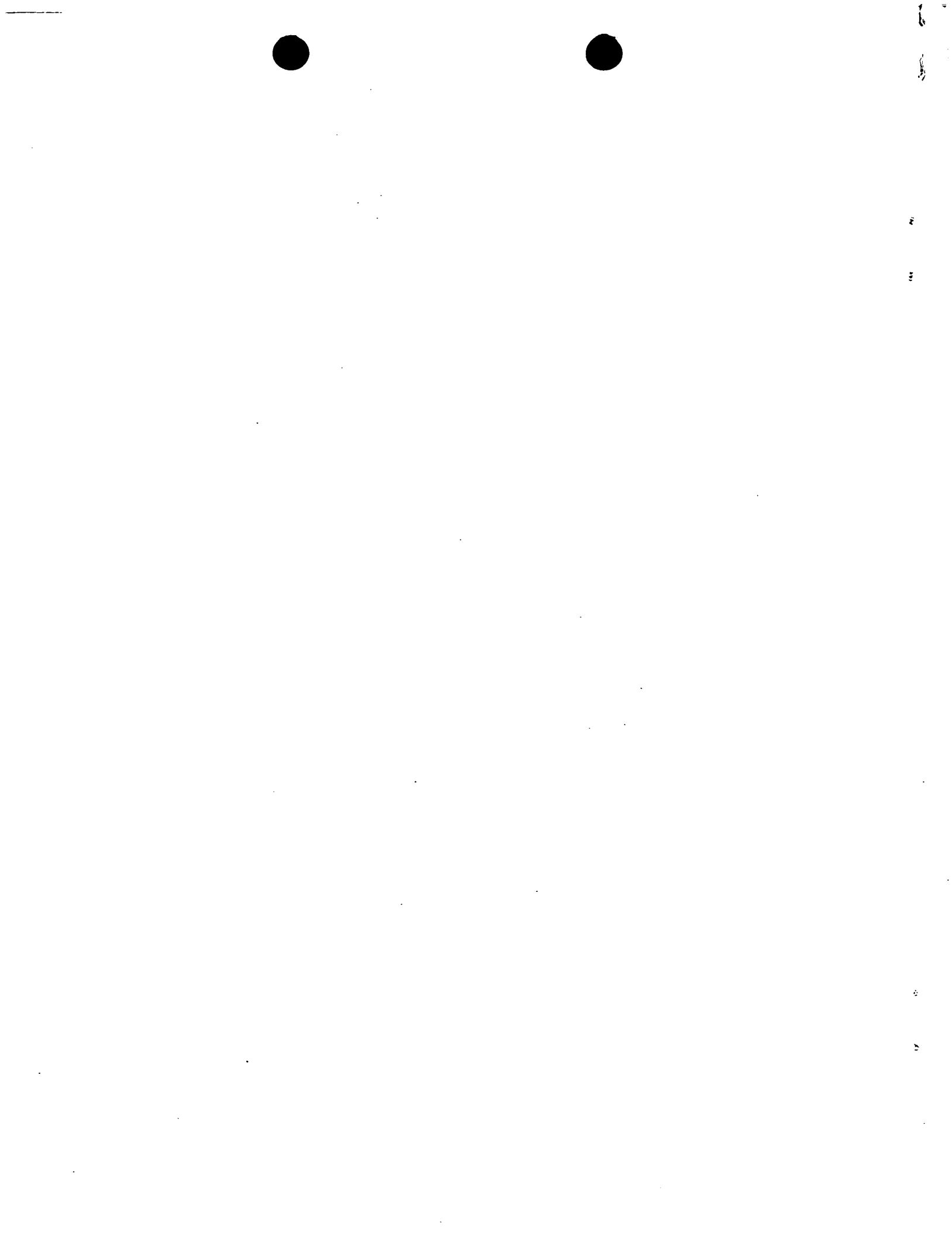


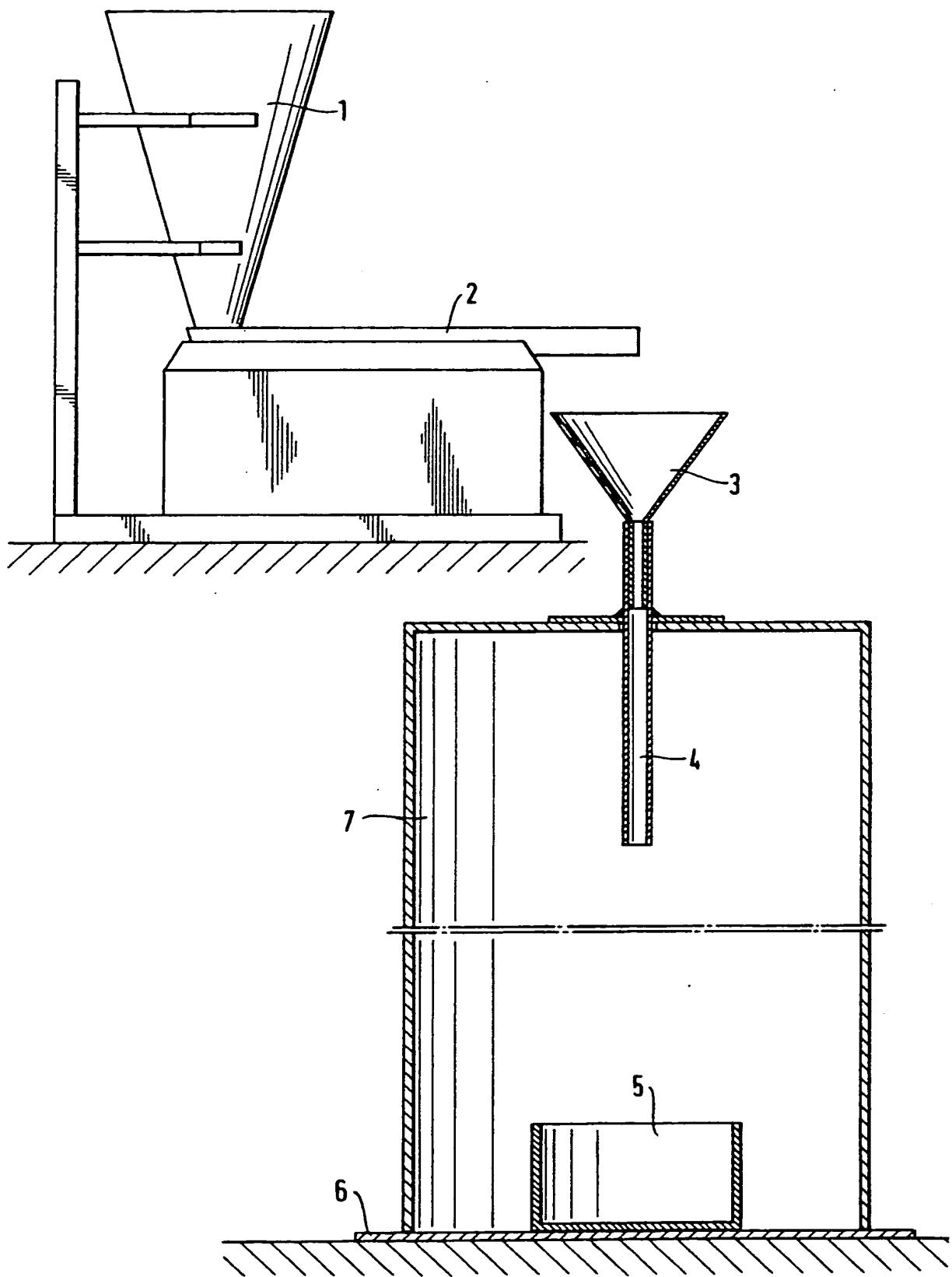
- in der Kat ein mit Calcium austauschbares Kation der Wertigkeit n, x eine Zahl von 0,7 bis 1,5 Me Bor oder Aluminium und y eine Zahl von 0,8 bis 6 bedeuten

- 5 bis 25 Gew.-% Bentonit
 0 bis 5 Gew.-% Natriumsulfat
 0 bis 5 Gew.-% nichtionisches Tensid
 45 0 bis 1 Gew.-% Alkali
 0,5 bis 5 Gew.-% Carboxymethylcellulose und/oder Methylcellulose
 Rest Wasser
2. Verwendung des granulierten Waschmittelbuilders nach Anspruch 1 zur Herstellung von phosphatfreien Waschmitteln.

50

55







Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 87 11 7462

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)		
X,D	DE-A-3 504 450 (DE GUSSA AG) * Ansprüche 1, 2 *	1,2	C 11 D 3/12		
D,A	EP-A-0 000 870 (KALI-CHEMIE AG) * Ansprüche 1-3 *	1			
A	FR-A-2 500 474 (COLGATE-PALMOLIVE CO.) * Ansprüche 1-3 *	1			
D,A	TENSIDE, Band 22, Nr. 2, März/April 1985, Seiten 57-60, München; F. FAHN et al.: "Über die Verwendung von Bentoniten in Wasch- und Reinigungsmitteln"	1			
			RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl.4)		
			C 11 D 3/00		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt					
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer			
BERLIN	27-04-1988	SCHULTZE D			
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE					
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze				
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist				
A : technologischer Hintergrund	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument				
O : nichtschriftliche Offenbarung	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument				
P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument				